

Zastosowanie danych analitycznych w ocenie chemometrycznej jakości i bezpieczeństwa zdrowotnego oraz zagrożeń toksykologicznych produktów żywnościowych

Znacząco skrócona wersja wykładu wygłoszonego 16 lutego 2016 r. przez prof. Piotra Szefera na zaproszenie Dyrekcji Narodowego Instytutu Leków w Warszawie przybliża zagadnienia związane z zastosowaniem komputerowej analizy chemometrycznej w przetwarzaniu danych analitycznych, tj. techniki wysoce przydatnej w ocenie jakości odżywczej żywności, jej autentyczności/zafalszowań oraz stopnia zanieczyszczenia i przetworzenia technologicznego w kontekście bezpieczeństwa zdrowotnego oraz potencjalnych zagrożeń toksykologicznych. Z przytoczonych na wykładzie 50 diagramów ilustrujących wybrane przykłady zastosowań komputerowych technik chemometrycznych zaprezentowano w artykule 12 z nich.

Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) aż 75% zgonów jest przedwczesna w wyniku zanieczyszczenia środowiska i niehigienicznego trybu życia. Prawidłowe funkcjonowanie i rozwój organizmu człowieka zależy m.in. od środowiska naturalnego, zarówno od jakości powietrza, wody oraz gleby, jak i jego jadalnych zasobów. Z tego względu tematyka badawcza dotycząca biotycznych komponentów ekosystemów lądowych i morskich należy do priorytetowych domen badawczych wg Unii Europejskiej. Zanieczyszczenie ekosystemów lądowych i morskich stwarza duże niebezpieczeństwo dla odporności człowieka. Tym niekorzystnym czynnikiem znajdującym się praktycznie we wszystkich elementach ekosystemu, m.in. żywności przypisuje się wpływ na powstawanie wrodzonych wad rozwojowych oraz wzrost zachorowalności na choroby cywilizacyjne, m.in. choroby układu krążenia, choroby nowotworowe, cukrzycę, choroby układu oddechowego, choroby skóry i alergie. Należy w tym miejscu podkreślić, że problematyka dotycząca badania środowiska i jego jadalnych zasobów jest ściśle związana z czynnikami determinującymi bezpieczeństwo zdrowotne żywności w świetle obowiązującego ustawodawstwa żywnościowego Polski, jak i Unii Europejskiej.

W celu przeprowadzenia właściwej oceny analitycznej, a następnie chemometrycznej uzyskanych wyników, należy umiejętnie posługiwać się nowoczesnym warsztatem analitycznym oraz obliczeniowym, przestrzegając ściśle obowiązujących w tym zakresie kryteriów badawczych. Aktualnie stosuje się, potwierdzony testami walidacyjnymi, szereg odpowiednio dobranych analitycznych technik/metod instrumentalnych, np. techniki atomowej spektroskopii absorpcyjnej – AAS (techniki płomieniowej FAAS, bezpłomie-

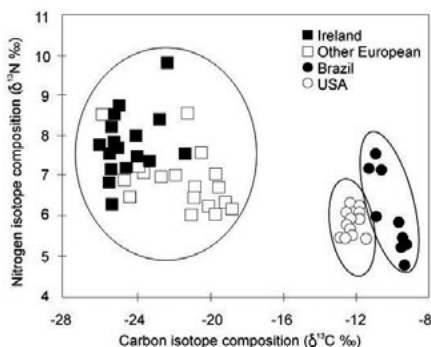
niowej ET-AAS/GF-AAS, zimnych par CV-AAS, generacji wodorków HG-AAS), a także spektroskopii atomowej emisyjnej (AES), spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS) oraz spektrometrii emisyjnej optycznej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES).

W celu poprawnej i dogłębnej interpretacji uzyskanych oryginalnych danych pomiarowych wskazane jest ich przetworzenie chemometryczne przy pomocy wielowariancyjnych technik komputerowych, takich jak np. analiza głównych składowych (PCA), analiza czynnikowa (FA), liniowa analiza funkcji dyskryminacyjnej (LDA), kanoniczna analiza funkcji dyskryminacyjnej (DA), analiza skupień (CA) oraz tzw. sztuczne sieci neuronowe (ANN). Poprawna interpretacja chemometryczna zaobserwowanych tendencji czy zależności funkcyjnych umożliwia zrozumienie złożonej problematyki związanej z różnymi aspektami żywności i żywienia. Dotyczy to przede wszystkim trafnej identyfikacji, m.in. stopnia zanieczyszczenia produktu, a także jego niewłaściwego oznakowania, geograficznego pochodzenia czy też stopnia przetworzenia technologicznego. Z tego względu techniki chemometryczne są efektywnym narzędziem statystycznym i matematycznym, wysoce przydatnym w ocenie autentyczności żywności, jej jakości oraz bezpieczeństwa zdrowotnego z uwzględnieniem oceny zagrożenia toksykologicznego.

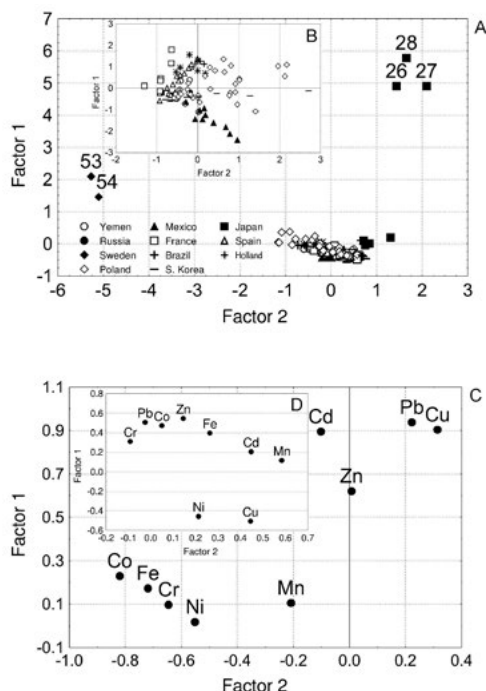
Poniżej przedstawiono przykłady zastosowań technik chemometrycznych w ocenie jakości zdrowotnej wybranych grup żywności zarówno pochodzenia zwierzęcego, jak i roślinnego w aspekcie jej pochodzenia geograficznego, stopnia przetworzenia technologicznego, stopnia zanieczyszczenia, a także identyfikacji żywności transgenicznej, autentyczności/zafalszowań na tle innych, istotnych parametrów, w tym środowiskowych.

Ocena pochodzenia geograficznego produktu

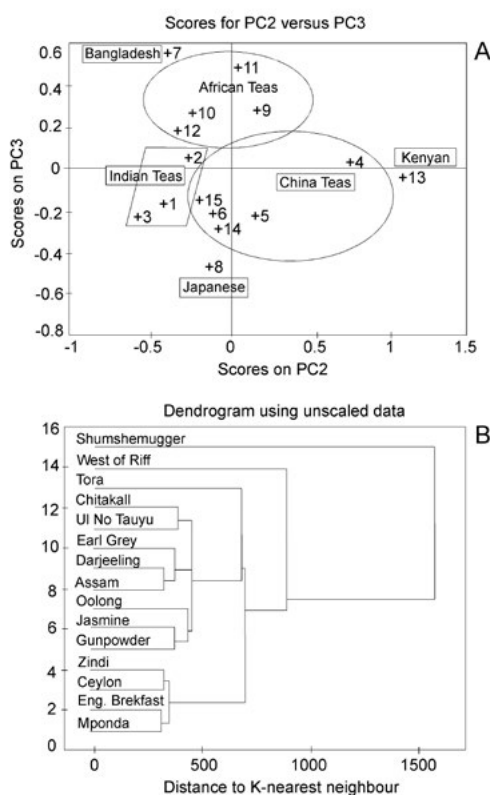
Na uwagę zasługuje przykład analizy chemometrycznej produktów mięsnych przy zastosowaniu trzech testów, tj. MANOVA, normalności rozkładu empirycznego Kołmogorowa-Smirnowa oraz jednorodności wariancji Levene'a w ocenie danych pomiarowych dotyczących zawartości naturalnie występujących w próbkach wołowiny izotopów węgla, azotu i siarki. Ocena chemometryczna ich składu izotopowego wyrażonego stosunkiem stężeń $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ i $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ i wyznaczonego dla próbek wołowiny pochodzącej z różnych regionów światowych umożliwiła wyraźne odróżnienie obiektów przypisanych USA i Brazylii od próbek pochodzą- ➤



Ryc. 1.



Ryc. 2.



Ryc. 3.

cych z północnej Europy. Wytlumaczyć to można odmiennym geograficznie składem geochemicznym podłoża glebowego znajdującego swoje odzwierciedlenie w specyficznym, charakterystycznym dla danego obszaru składzie mineralnym paszy roślinnej zwierząt hodowlanych. Ponadto, odmienny szlak fotosyntezy typu C_3 i C_4 , przypisany różnej proporcji, wchodzących w skład paszy, gatunków roślin jest przypuszczalnie odpowiedzialny za tak wyraźne zróżnicowanie składu izotopowego paszy zwierząt rzeźnych i zarazem mięsa z nich pozyskanego (ryc. 1).

Analiza chemometryczna jadalnych części mięczaków, jako owoców morza, pochodzących praktycznie ze wszystkich stref klimatycznych Oceanu Światowego jest zasługującym na szczególną uwagę przykładem wyraźnie zarysowanego wpływu czynników środowiskowych, charakterystycznych dla danego obszaru światowego, na geograficzne zróżnicowanie poszczególnych populacji tych jadalnych bezkręgowców. Z ryc. 2 wynika, że istnieje możliwość skategoryzowania poszczególnych populacji *Mytilidae* w zależności od akwenu przez te organizmy zasiedlonego po wyłączeniu z matrycy danych pomiarowych otrzymanych dla ekstremalnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi obszarów przybrzeżnych (Saganoseki w Japonii i Öxelosund w Szwecji) narażonych na oddziaływanie zlokalizowanych w ich sąsiedztwie zakładów metalurgicznych. Tym sposobem zdołano zidentyfikować próbki jadalnej tkanki miękkiej małży w aspekcie ich pochodzenia geograficznego, tj. pochodzących z Bałtyku (Polska), Morza Białego – Ocean Arktyczny (Rosja), Atlantyku (Hiszpania), Morza Śródziemnego (Francja), Morza Północnego (Holandia), Zatoki Adeńskiej – Ocean Indyjski (Jemen), Pacyfiku (Japonia), Morza Wschodniego – Pacyfik (Korea Południowa), Zatoki Sepetiba – Atlantyk (Brazylia), Laguny Estero de Urias – Zatoka Kalifornijska, Pacyfik (Meksyk).

Znajomość zawartości trwałych izotopów węgla, azotu, wodoru i strontu, a ponadto takich pierwiastków jak wapń, miedź, molibden, jod, mangan, sód i cynk okazała się przydatna w ocenie chemometrycznej próbek różnych gatunków sera pochodzących z kilku regionów geograficznych. Możliwe było zidentyfikowanie obiektów próbek wywodzących się z Bretanii (Francja), Savoie (Francja) oraz Finlandii, w przeciwieństwie do pozostałych krajów europejskich: Niemiec, Austrii i Szwajcarii. Przyczyną niepełnej identyfikacji była duża zmienność sezonowa składu chemicznego paszy bydła mlekojącego, uniemożliwiająca zróżnicowanie badanych obiektów w obrębie tych ostatnich trzech krajów.

Natomiast w przypadku zastosowania techniki analizy skupień (CA) do obróbki komputerowej danych pomiarowych uzyskanych dla próbek grzybów *Boletus edulis* z rodziny borowikowatych (Boletaceae) oraz ich substratu (runa leśnego) zebranych na obszarach leśnych Polski otrzymano efektywne zróżnicowanie rozmieszczenia próbek w odniesieniu do warunków środowiskowych badanych obszarów, takich jak Puszcza Iławska i okolice Morąga, Puszcza Augustowska, Puszcza Białowieska, Puszcza Borecka, Wdzydzki Park Narodowy oraz okolice Kołobrzegu.

Również w przypadku produktów pochodzenia roślinnego uzyskano szereg interesujących zależności wykazujących jednoznacznie, iż dzięki zastosowaniu odpowiednich technik chemometrycznych możliwa była klasyfikacja/kategoryzacja analizowanych próbek ryżu, herbaty, kawy i wina z uwagi na ich pochodzenie geograficzne.

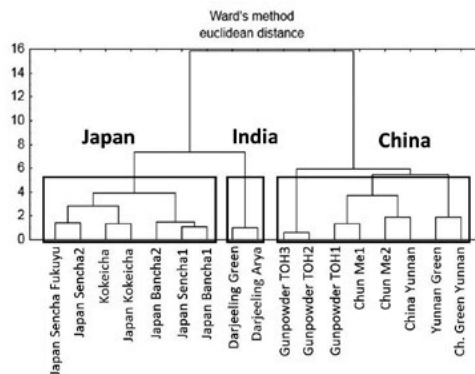
Przykładowo, ryc. 3 umożliwia czynnikowe zróżnicowanie suszu herbacianego pochodzącego z Afryki i Azji, a w obrębie tych ostatnich – próbek z Indii, Bangladeszu, Chin i Japonii, podczas gdy analiza chemometryczna z zastosowaniem techniki analizy skupień (ryc. 4) okazała się pomocna w identyfikacji próbek zielonej herbaty ze względu zarówno na pochodzenie geograficzne (Japonia, Indie i Chiny), jak i cechy gatunkowe (Sencha, Kokeicha, Bancha, Darjeeling, Gunpowder, Chun Me i Yunnan). Otrzymano także interesujące wyniki analiz w przypadku oceny chemometrycznej danych pomiarowych w oparciu o skład mineralny bogatego asortymentu kawy. Czynnikiowe rozmieszczenie obiektów próbek prażonej kawy ziarnistej pozwoliło na identyfikację siedmiu obszarów geograficznych ich uprawy, takich jak Kostaryka (r), Kolumbia (c), Panama (p), Sulawesi (s), Sumatra (u), Kenia (k) i Etiopia (e) (ryc. 5).

Odnośnie produktów zbożowych, zdołano sklasyfikować próbki ryżu w zależności od pochodzenia geograficznego obszarów jego uprawy, tj. z Ameryki Północnej (Arkansas, Luizjana, Missisipi, Texas), Europy (Francja, Hiszpania, Włochy) oraz Indii-Pakistanu (ryc. 6).

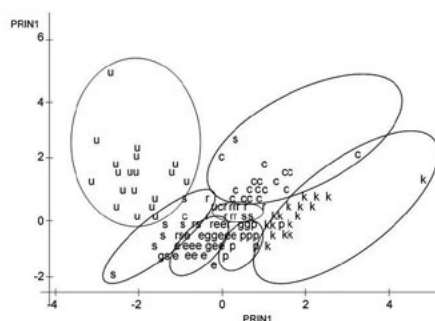
Godną uwagi jest problematyka wykorzystania analizy chemometrycznej (PCA, SLDA, ANN) w obróbce danych analitycznych dotyczących m.in. 25-pierwiastkowego składu mineralnego, umożliwiającej skategoryzowanie geograficzne próbek hiszpańskich wód mineralnych pochodzących z 5. zlokalizowanych na Półwyspie Iberyjskim górzystych obszarów ich występowania. Również wysoce obiecujące wyniki komputerowej analizy wielowariancyjnej (PCA, LDA) uzyskano w przypadku badanych próbek hiszpańskiego wina wytrawnego i słodkiego. Wartości czynnika PC1 umożliwiają sklasyfikowanie badanych obiektów w odniesieniu do archipelagu trzech Wysp Kanaryjskich – Lanzarote, El Hierro i La Palma, podczas gdy wartości PC2 różnicują stopień dojrzałości winogron, z których te wina wyprodukowano. Jednak uzyskano lepszy stopień zróżnicowania obiektów próbek (ryc. 7) przy zastosowaniu techniki liniowej analizy funkcji dyskryminacyjnej (LDA) umożliwiającej, w przeciwieństwie do równocześnie wykorzystanej techniki analizy głównych składowych, osiągnięcie maksymalnej, bo bliskiej 100%, zdolności przewidywania dla każdej uzyskanej kategorii. Zamieszczony dendrogram jednocześnie różnicuje słodkie (SL) i wytrawne (DL) wina z Lanzarote, wina wytrawne (DH) z El Hierro, a także wina wytrawne (DP) i słodkie (SP) z La Palma.

Identyfikacja określonej formy – konfekcji produktów przetworzonych technologicznie

Istnieje możliwość przeprowadzenia oceny chemometrycznej odmiennych postaci przetworzonych technologicz-



Ryc. 4.

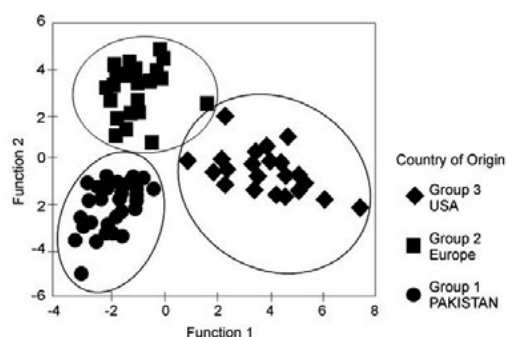


Ryc. 5.

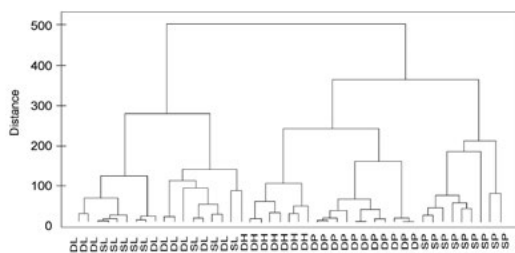
nie produktów, stosownie do obowiązujących w tym zakresie receptur firmowych.

Czynnikowa analiza chemometryczna (FA) okazała się pomocnym narzędziem badawczym w analizie szerokiego asortymentu owoców morza (ostrygi, małże, krewetki, kalmary, homary, kraby) pochodzących z różnych akwenów światowych graniczących z Norwegią, Anglią, Hiszpanią, Indiami, Tajlandią, Kanadą, Filipinami i Nową Zelandią. Wyniki tych analiz dokumentują wysoki stopień zróżnicowania rozmieszczenia obiektów próbek w odniesieniu zarówno do stopnia obróbki technologicznej (identyfikowanego minimalnymi i maksymalnymi wartościami czynnika F1), jak i cech taksonomicznych jadalnych gatunków.

Z kolei analizę skupień zastosowano z powodzeniem w klasyfikacji różnych rodzajów herbaty na podstawie ich



Ryc. 6.

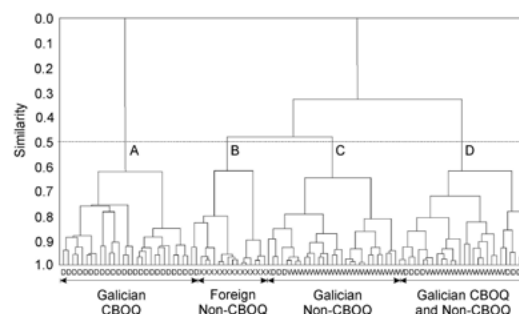


Ryc. 7.

► składu mineralnego. Dendrogram hierarchiczny umożliwił identyfikację wielu gatunków/mieszanek herbaty m.in., Earl Grey, Assam, Ceylon i English Breakfast (ryc. 3). Ponadto na podstawie znajomości zawartości szczawianów, wapnia i magnezu w różnych rodzajach herbaty przeprowadzono analizę chemometryczną pozwalającą na uzyskanie dendrogramu różnicującego trzy rodzaje herbaty z uwagi na stopień jej przetworzenia (fermentacji), tj. herbatę czarną, zieloną oraz pozostałe jej gatunki (herbata pu-erh).

Oprócz bogatego asortymentu herbaty poddano analizie chemometrycznej różne formy technologiczne kawy. Analiza czynnikowa licznych próbek ww. produktu, jako kawy mielonej i rozpuszczalnej, okazała się przydatnym narzędziem statystycznym w ocenie zróżnicowania badanych próbek w kontekście ich odmiennej konfekcji. Możliwe było również sklasyfikowanie badanych obiektów w odniesieniu do ich postaci technologicznej/konfekcji (kawa mielona, rozpuszczalna i jej napary).

W przypadku analizy napojów niskoalkoholowych, wykazano przydatność technik chemometrycznych w różnicowa-

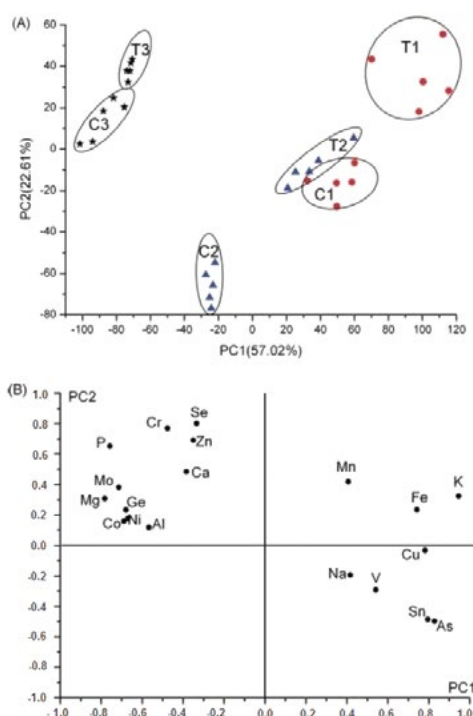


Ryc. 9.

niu próbek piwa (m.in. piwa jasnego, ale, lager, pszennego, butelkowego, puszkowego) w oparciu o wyniki uzyskane przy zastosowaniu linowej analizy funkcji dyskryminacyjnej (LDA), jak i techniki sztucznych sieci neuronowych (ANN).

Ocena stopnia zanieczyszczenia produktu

Przydatność technik chemometrycznych w ocenie stopnia zanieczyszczenia produktów spożywczych ma swoje udokumentowanie w bogatej specjalistycznej literaturze światowej. Przykładowo, wyniki zawartości wybranych pierwiastków metalicznych w próbkach jadalnych małży z Morza Śródziemnego, zwanych potocznie owocami morza, przetworzono techniką PCA, co umożliwiło zidentyfikowanie tej populacji mięczaków, która wyróżnia się wysokim stopniem zanieczyszczenia metalami toksycznymi. Uzyskano wyraźne zróżnicowanie pomiędzy populacją narażoną na oddziaływanie rtęci, kadmu, ołowiu i cynku, zamieszkującą obszar zanieczyszczony od mięczaków zebranych w regionie wolnym od antropopresji (zidentyfikowanego za pomocą deskryptorów takich jak mangan, żelazo, miedź, kobalt, nikiel). Możliwe było zatem zidentyfikowanie obszaru wodnego zanieczyszczonego od niezanieczyszczonego, co pozwala na identyfikację skażonej populacji jadalnych mięczaków i innych owoców morza. Na podstawie wstępnej kwalifikacji akwenów morskich pod kątem ich właściwego wykorzystania, jako potencjalnych obszarów „sztucznej” hodowli owoców morza możliwe było wyselekcjonowanie akwenów nieobjętych antropopresją w kontekście ich zasiedlania hodowlanymi populacjami jadalnych przedstawicieli zoobentosu, np. osobnikami omułka czy ostryg. Ponadto, zastosowano analizę chemometryczną w ocenie biologicznej odpowiedzi analizowanych jadalnych organizmów *Mytilidae*, jako biomonitorów, na potencjał obciążenia antropogenicznego monitorowanych ekosystemów. Umożliwia to ich zastosowanie, jako nie tylko atrakcyjnych w kontekście wartości odżywczej, owoców morza, ale także jako efektywnych biomonitorów zanieczyszczeń metalami ciężkimi środowiska morskiego i oceanicznego. Otrzymano również interesujące wyniki w przypadku analizy miodów pod kątem stopnia zanieczyszczenia roślin, z których był pobierany i przetwarzany przez pszczoły nektar kwiatowy. Analiza chemometryczna pozwoliła na zróżnicowanie miodów pochodzących z nektaru na



Ryc. 8.

ogół bardziej zanieczyszczonych roślin aromatycznych oraz mniej zanieczyszczonych roślin trawiastych.

Identyfikacja żywności transgenicznej

Odnosnie zasad znakowania tego typu produktów spożywczych, żywność wymieniona w Unijnym Rejestrze Genetycznie Zmodyfikowanej Żywności i Paszy może być dostępna na rynku Unii Europejskiej, w tym Polski, pod warunkiem, że jest oznakowana zgodnie z przepisami rozporządzenia (WE) nr 1829/2003. Stosownie do art. 13 ww. rozporządzenia, na etykiecie produktu spożywczego, który zawiera lub składa się z organizmów zmodyfikowanych genetycznie (GMO), jest wyprodukowany lub zawiera składniki wyprodukowane z GMO powinna być zamieszczona odpowiednia informacja, np. genetycznie zmodyfikowany. Ze względu na coraz powszechniejszą na rynku spożywczym ofertę producentów żywności GMO skierowaną do szerokiego grona konsumentów zaistniała nagle potrzeba jej identyfikacji tym bardziej, że nie zawsze jest ona właściwie oznakowana.

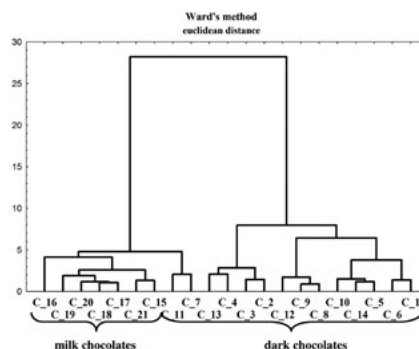
Taki stan rzeczy zainspirował wielu badaczy do poszukiwania efektywnych metod chemometrycznych, przydatnych w klasyfikacji żywności GMO. Obiecujące wyniki uzyskano w przypadku analizy modyfikowanych genetycznie przetworów zbożowych (kukurydzy, soi, ryżu). Przykładowo, technika PCA umożliwiła m.in. odróżnienie próbek ryżu transgenicznego (C1, C2, C3) od próbek ryżu nietransgenicznego (T1, T2, T3) na podstawie składu mineralnego (ryc. 8).

Ocena autentyczności/zafałszowania produktu

W celu sprawdzenia autentyczności ziemniaków zwanych galicyjskimi, jako wysokomarkowego produktu opatrzonego znakiem jakości, przeprowadzono wszechstronną i kompleksową ocenę chemometryczną przy użyciu kilku wysoce zaawansowanych technik (PCA, CA, LDA, KNN, SIMCA, MLF-ANN). Otrzymane wyniki analiz umożliwiły ocenę, na wysokim poziomie istotności statystycznej, stopnia różnicowania pomiędzy próbkami produktu certyfikowanego (CBOQ) oraz niecertyfikowanego (Non-CBOQ). Jak wynika z ryc. 9 zaprezentowany dendrogram analizy skupień (CA) potwierdza przydatność ww. techniki w monitorowaniu autentyczności analizowanych obiektów.

W podobnie zaawansowanym podejściu chemometrycznym zastosowano szereg technik (PCA, LDA, KNN, SIMCA, MLP-BP) w celu sklasyfikowania próbek miodu w kontekście wykrycia ewentualnego zafałszowania wysokogatunkowego szlachetnego miodu galicyjskiego przez jego zastąpienie tańszymi, gorszej jakości, gatunkami miodów niegalicyjskich. Wykazano wyraźne zróżnicowanie pomiędzy próbkami reprezentującymi markowy miód galicyjski, a obiektami odpowiadającymi próbkom miodu niegalicyjskiego. Możliwe jest również odróżnienie próbek miodu naturalnego od sztucznego, a także ziołomiodów od miodów z naturalnymi dodatkami oraz sztucznych miodów.

Wysiłki badaczy skupiły się także na uwieńczonych sukcesem próbach zastosowania analizy chemometrycznej

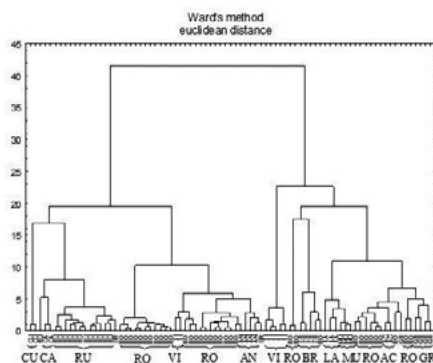


Ryc. 10.

w ocenie stopnia autentyczności takich produktów jak kawa czy wyroby czekoladowe. Wykazano wyraźne zróżnicowanie analizowanych próbek kawy w aspekcie jej autentyczności (arabica, robusta). Tzw. obiekty odpowiadające szlachetniejszemu, droższemu markom analizowanej kawy grupowały się na ogół w sąsiedztwie punktów odpowiadających 100% wzorcowej kawie arabica, podczas gdy próbki jej tańszych gatunków lokalizowały się na wykresie w pobliżu obiektów odpowiadającym gorszej gatunkowo kawie robusta. W niektórych przypadkach stwierdzono jednak, że próbki droższego asortymentu kawy mieszczą się na wykresie F1/F2 w pobliżu niskogatunkowego klasteru robusta, a nie w otoczeniu wzorcowego klasteru arabica, co wskazuje na możliwość jej zafałszowania.

Autentyczność produktów cukierniczych była również badana w oparciu o chemometryczną ocenę różnego typu tabliczek czekolady, z deklarowaną zawartością masy kakaowej. Zamieszczony dendrogram analiz skupień (ryc. 10) wskazuje na wyraźne zróżnicowanie próbek czekolady w zależności od jej asortymentu [czekolada gorzka (C_1 - C_{14}), czekolada z deklarowaną zawartością >70% kakao (C_2 - C_4 , C_{13}), czekolada z deklarowaną, co najmniej 45% zawartością kakao (C_7 - C_{11}), czekolada mleczna (C_{15} - C_{21})] z uwzględnieniem pierwiastków, jako deskryptorów, odpowiedzialnych za uzyskanie tak efektywnej klasyfikacji analizowanych próbek.

Należy w tym miejscu podkreślić, że analiza chemometryczna danych pomiarowych w aspekcie pochodzenia geograficznego badanych próbek (patrz rozdz. Ocena pocho-



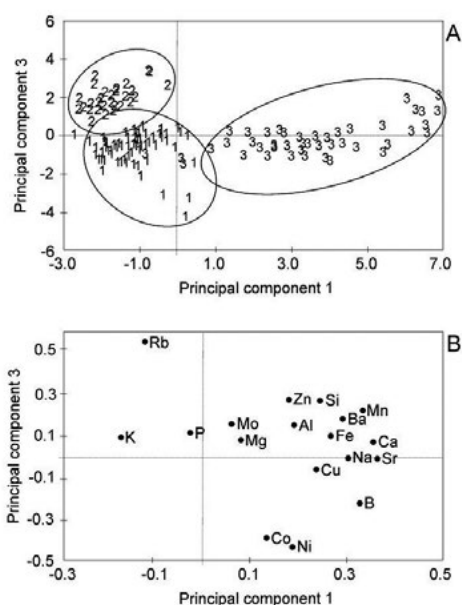
Ryc. 11.

► *dzenia geograficznego produktu*) jest na ogół przydatna w jednoczesnym monitorowaniu autentyczności wysoko-markowego produktu, jak np. wołowiny, herbaty, kawy, wina, etc. Przykładowo, potwierdzenie pochodzenia geograficznego próbek kawy, umożliwia odróżnienie wysokomarkowego, o dużej jakości, produktu jakim jest kawa arabica od próbek gorszej gatunkowo kawy robusta.

Ocena innych parametrów produktu

Dzięki przetworzeniu chemometrycznemu oryginalnych wyników badań analitycznych możliwe było zróżnicowanie próbek warzyw i owoców w aspekcie ich przynależności do określonej rodziny botanicznej oraz stopnia i typu nawożenia upraw. Wyniki analiz pozwoliły również na oszacowanie wielkości oddziaływania na płody rolne antropopresji ze strony zanieczyszczeń chemicznych jak i stopnia przetworzenia technologicznego. Dendrogram (ryc. 11) umożliwia zróżnicowanie analizowanych owoców w aspekcie ich przynależności do określonej rodziny botanicznej, tj. *Grossulariaceae* (GR), *Actinidiaceae* (AC), *Musaceae* (MU), *Bromeliaceae* (BR), *Cucurbitaceae* (CU), *Caricaceae* (CA), *Anacardiaceae* (AN), *Rosaceae* (RO), *Rutaceae* (RU), *Lauraceae* (LA), *Vitaceae* (VI) oraz *Ericaceae* (ER).

Przeprowadzono analizę chemometryczną przetworzonych danych pomiarowych dla 22 pierwiastków w 482 próbkach napojów, przecierów, soków zagęszczonych i innych przetworów z pomarańczy, m.in. soków australijskich (obiekty oznaczone na wykresie numerem 1), brazylijskich (obiekty oznaczone numerem 2) i ekstraktów z ich skórki (obiekty oznaczone numerem 3). Jak wynika z ryc. 12, stwierdzono występowanie wyraźnego zróżnicowania analizowanych soków w odniesieniu do odmiennego typu systemu korzeniowego krzewów pomarańczowych oraz składu geochemicznego i mineralnego gleby, z której pochodził zbiór owoców.



Ryc. 12.

Analiza PCA pozwoliła również na wyodrębnienie dwóch grup złożonych z licznych obiektów, bo grupujących 210 próbek cebuli w odniesieniu do dwóch metod jej uprawy kształtujących odmienny 63-pierwiastkowy profil tego typu żywności pochodzenia roślinnego. Porównawcza ocena chemometryczna umożliwiła odróżnienie cebuli uprawianej w warunkach organicznych od uprawianej w sposób tradycyjny – konwencjonalnie.

Z powyższego przeglądu można wnioskować, że analiza chemometryczna jest niezwykle pomocna w rozwiązywaniu wielu złożonych problemów związanych z zapewnieniem bezpieczeństwa zdrowotnego żywności pochodzenia zwierzęcego i roślinnego. Ocena chemometryczna danych pomiarowych pozwala na pogłębioną interpretację zaobserwowanych tendencji i związków funkcyjnych często na podstawie stosunkowo niewielkiego zbioru danych, co wydatnie obniża koszty analitycznych badań eksperymentalnych. Ponadto, komputerowe metody wielowariancyjne umożliwiają identyfikację żywności świeżej, niewłaściwie przechowywanej czy też przetworzonej. Służą one do wykrywania ewentualnych zafałszowań żywności, gwarantując ochronę zarówno produktów wysokomarkowych o dużej jakości zdrowotnej, jak i konsumenta przed stratami finansowymi. Chemometryczne przetwarzanie danych pomiarowych znacząco ułatwia ocenę autentyczności produktu, jego trwałości i przydatności do spożycia.

1. Capar S.G., Szefer P. (2012). Determination and speciation of trace elements in foods, w: *Methods of Analysis of Food Components and Additives* (Ed. S. Otles), Second Edition, CRC Press – Taylor & Francis Group, Boca Raton, Chap. 8, 165-210.
2. Grembecka M., Szefer P. (2016). Elemental trace analysis in studies of food products, w: *Handbook of Trace Analysis – Fundamentals and Applications* (Ed. I. Baranowska), Springer, Chap. 9, 203-239.
3. Szefer P. (2007). Chemometric techniques in analytical evaluation of food quality, w: *Mineral Components in Foods* (Eds. Szefer P., Nriagu J.), CRC Press – Taylor & Francis, FL, Chap. 4, pp. 69-121.
4. Szefer P., Fowler S.W., Ikuta K., Paez Osuna F., Ali A.A., Kim B.-S., Fernandes H.M., Belzunce M.-J., Guterstam B., Kunzendorf H., Wolowicz M., Hummel H., Deslous-Paoli M. (2006). A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments. *Environ. Pollut.* 139, 70-78.
5. Brzezicha-Cirocka J., Grembecka M., Szefer P. (2016). Monitoring of essential and heavy metals in green tea from different geographical origins. *Environ. Monit. Assess.* 188, 1-11.
6. Grembecka M., Szefer P. (2013). Comparative assessment of essential and heavy metals in fruits from different geographical origins. *Environ. Monit. Assess.* 185, 9139-9160.
7. Grembecka M., Szefer P. (2012). Differentiation of confectionery products based on mineral composition. *Food Anal. Methods* 5, 250-259.
8. Jiao Z., Si X.-X., Li G.-K., Zhang Z.-M., Xu X.-P. (2010). Unintended compositional changes in transgenic rice seeds (*Oryza sativa* L.) studied by spectral and chromatographic analysis coupled with chemometric methods. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 1746-1754.

Ryciny 1-3, 5-7, 9 i 12 zaczerpnięto z monografii książkowej (Szefer, 2007); pozostałe ryciny zostały zaczerpnięte z artykułów współautorstwa Szefera, tj. Brzezichy-Cirockiej, 2016 (ryc. 4); Grembeckiej, 2012, 2013 (ryc. 10 i 11), a ponadto współautorstwa Jiao, 2010 (ryc. 8).

prof. Piotr Szefer,
kierownik Katedry i Zakładu Bromatologii